

Digitation de densité asymétrique dans les systèmes réactifs

L. Lemaigre¹, M. A. Budroni¹, L. A. Riolfo¹, P. Grosfils² & A. De Wit¹

¹ Unité de Chimie Physique Non Linéaire, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles (ULB), CP231, 1050 Bruxelles, Belgique.

² Center for Nonlinear Phenomena and Complex Systems, Université Libre de Bruxelles (ULB), CP231, 1050 Brussels, Belgium

adewit@ulb.ac.be

Résumé. Lorsque deux solutions de composition et de densité différentes sont mises en contact l'une au-dessus de l'autre dans le champ de gravité, des instabilités hydrodynamiques telles que l'instabilité de Rayleigh-Taylor ou de double diffusion peuvent induire des mouvements de convection. Les motifs hydrodynamiques ainsi obtenus croissent de manière symétrique de part et d'autre de la ligne de contact initial. Si des réactions chimiques se produisent dans de tels systèmes, ces réactions couplées à la diffusion modifient les profils de concentration et par conséquent les profils de densité à la fois dans l'espace et dans le temps. Il en résulte une modification des motifs hydrodynamiques. En particulier si la différence de densité entre les deux solutions réactives n'est pas trop importante, les réactions chimiques induisent une asymétrie des motifs convectifs par rapport à la ligne de contact initial. Nous caractérisons ici expérimentalement et numériquement cette asymétrie et nous montrons que, pour la réaction acide-base choisie ici, les doigts croissent préférentiellement au-dessus de la zone réactive et non de part et d'autre comme c'est le cas en l'absence de réaction chimique.

Abstract. Buoyancy-driven flows induced by the Rayleigh-Taylor or double-diffusive instabilities can develop when two solutions of different composition and density are put in contact one on top of the other in the gravitational field. The resulting convective patterns grow symmetrically above and below the initial contact line. In reactive solutions, the composition and hence the density profiles can be modified in space and time by reaction-diffusion processes which can thus affect the hydrodynamic patterns. In particular, we show that, if the density difference between the two reactant solutions is not too large, the symmetry of the chemo-hydrodynamic patterns with regard to the initial contact line can be broken by the reaction. We experimentally and numerically characterize this asymmetry and show that, for the acid-base reaction chosen here, fingers grow preferentially above the reaction zone and not both above and below it, as in the non reactive situation.

1 Introduction

Dans de nombreuses applications environnementales ou technologiques telles que la séquestration du CO₂ ou la bioremédiation de zones de pollutions dans les sous-sols, des instabilités hydrodynamiques se produisent dans des solutions réactives [1]. Si les réactions chimiques modifient une propriété physique des solutions telles que leur densité ou viscosité, elles peuvent affecter les gradients de mobilité à l'origine des mouvements de convection. Ainsi par exemple, des réactions acide-base peuvent modifier les caractéristiques de l'instabilité de Rayleigh-Taylor (RT) ou de phénomènes de diffusion différentielle liés à des variations de densité le long du champ de gravité [2, 3]. L'instabilité de RT se produit lorsqu'une solution dense surplombe une solution moins dense dans le champ de gravité [4, 5] comme lorsque une solution d'eau salée est placée au-dessus d'eau pure par exemple (Fig. 1a). Les instabilités liées à des phénomènes de diffusion différentielle opèrent quant à elles en présence d'un gradient de densité initialement stable (densité augmentant le long du champ de gravité) pour peu que deux solutés diffusant à des vitesses différentes soient impliqués [4, 6, 7]. En particulier, si le soluté présent dans la couche inférieure plus dense diffuse plus vite que celui dans la couche supérieure moins dense, de la double diffusion (DD) est observée (Fig. 1b). Si dans un tel système les espèces qui influencent la densité sont impliquées dans des réactions chimiques, une brisure de symétrie des motifs convectifs peut apparaître.

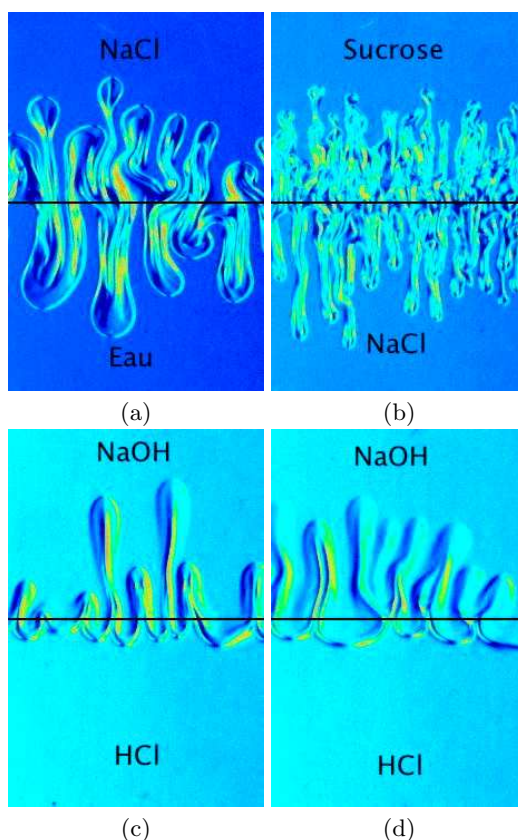


Figure 1. Motifs convectifs observés en absence (haut) et en présence (bas) d’une réaction chimique. (a) Instabilité de Rayleigh-Taylor, (b) Double diffusion, (c) Instabilité de Rayleigh-Taylor réactive, (d) Double diffusion réactive. Temps = (a) 5 s, (b) 18 s, (c) 16 s, (d) 32 s. La taille de l’image est de 1.8 x 2.7 cm. La ligne noire horizontale indique la position de la ligne de contact initial.

2 Détails expérimentaux

Pour démontrer ceci, nos expériences sont menées dans une cellule de Hele-Shaw verticale spécialement conçue pour pouvoir mettre facilement en contact deux solutions miscibles [8]. Ce réacteur est composé de deux plaques en verre séparées par un mince interstice dans lequel se déroule la dynamique étudiée. Les instabilités hydrodynamiques sont obtenues en plaçant une solution aqueuse d’un soluté A au-dessus d’une autre solution aqueuse d’un soluté B. Ces deux solutions miscibles sont initialement séparées par une ligne de contact horizontale plane. Pour observer les instabilités hydrodynamiques en l’absence de réactions chimiques, on emploie des solutions de NaCl et de sucrose.

Dans les cas réactifs, des solutions de réactifs impliqués dans une réaction acide-base sont utilisés. Explicitement, nous considérons ici une solution d’hydroxyde de sodium de concentration $[\text{NaOH}]$ et donc de densité variables placée au-dessus d’une solution d’acide chlorhydrique de concentration $[\text{HCl}] = 1$ mol/L constante. Dans la mesure où l’acide HCl diffuse plus vite que le NaOH dans l’eau, la double diffusion réactive est observée lorsqu’une solution de NaOH est placée au-dessus d’une solution de HCl plus dense. L’instabilité de RT réactive quand à elle est analysée en partant d’une solution basique plus dense que la solution acide du dessous. Ces diverses situations sont étudiées ici en détail en variant la concentration de la solution basique entre 0.1 et 1 mol/L. Lorsque la concentration de la solution de soude dépasse 0.4 mol/L, celle-ci devient plus dense que la solution acide placée en dessous d’elle. On observe

donc l'équivalent réactif de l'instabilité de Rayleigh-Taylor pour $[\text{NaOH}] > 0.4 \text{ mol/L}$ et la DD en-dessous de cette concentration.

Comme les fluides étudiés sont incolores et que l'ajout d'un indicateur coloré influence les motifs convectifs [9–11], les dynamiques ont été visualisées à l'aide d'une méthode de Schlieren [12]. Cette technique optique permet de visualiser les variations en indice de réfraction qui sont elles-mêmes liées aux variations de densité. Les images obtenues sont en niveaux de gris. Une échelle de couleur y a été ajoutée par la suite pour améliorer le contraste.

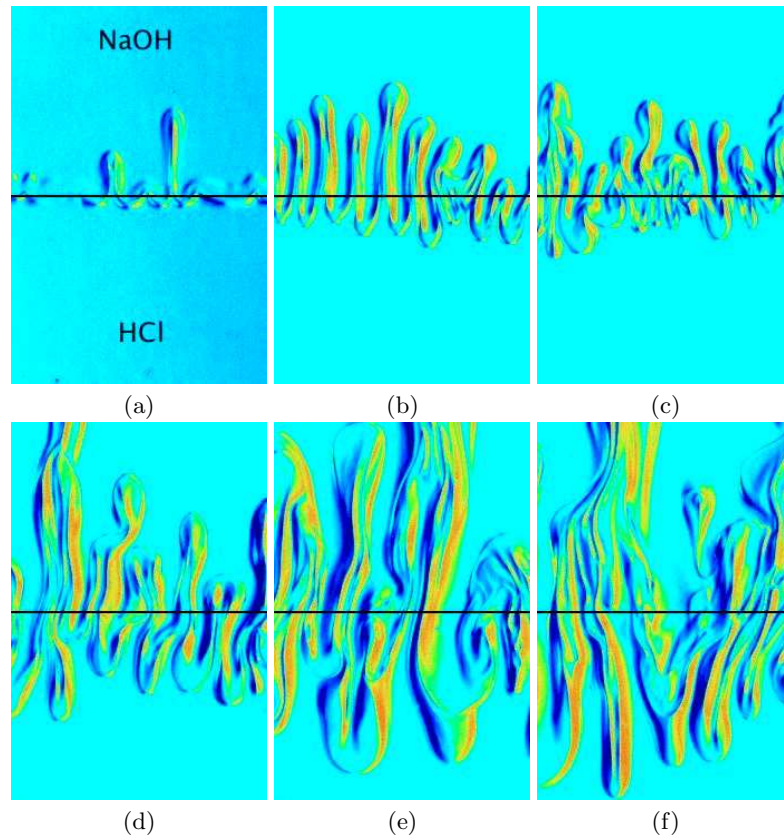


Figure 2. Instabilité de Rayleigh-Taylor réactive pour des concentrations croissantes de NaOH et donc une densité croissante de la solution du dessus, la concentration et la densité de la solution de HCl du dessous étant fixée. A mesure que le rapport de la densité de la solution basique sur celle de la solution acide augmente, la brisure de symétrie opérée par la réaction chimique disparaît. Toutes les images ont été prises après 10 s. Après un même temps, les motifs convectifs sont plus longs aux concentrations plus élevées donc la convection est plus forte. Les concentrations en NaOH sont de (a) 0.5 M, (b) 0.6 M, (c) 0.7 M, (d) 0.8 M, (e) 0.9 M et (f) 1 M pour une concentration de HCl = 1 mol/L. La taille de l'image est de $1.8 \times 2.7 \text{ cm}$. La ligne noire horizontale indique la position de la ligne de contact initial.

3 Résultats expérimentaux

Les instabilités hydrodynamiques se produisant dans une cellule de Hele-Shaw en présence et en absence de réaction chimiques sont comparées dans la figure 1. Dans les cas non réactifs, des doigts se développent à la fois vers le haut et vers le bas (voir le haut de la figure 1). Les motifs convectifs s'étendent

donc de manière symétrique par rapport à la ligne de contact initial à la fois pour l'instabilité de Rayleigh-Taylor (Fig. 1a) et pour les phénomènes de double-diffusion (Fig. 1(b)). Ces derniers apparaissent sur une échelle de temps légèrement plus longue que pour les modes RT car il faut que la diffusion agisse pour que les motifs convectifs apparaissent.

Passons à l'équivalent réactif de ces instabilités. Lorsque la solution supérieure de NaOH est plus dense que celle de l'acide sous elle (Fig. 1(c)), on observe donc l'instabilité de Rayleigh-Taylor réactive. Contrairement au cas sans réaction, on voit que les motifs convectifs se développent ici principalement vers le haut et qu'aucun doigt ne croît vers le bas. La réaction chimique entraîne donc une brisure de symétrie des motifs convectifs. Ceci est dû au fait que la réaction chimique consomme la base qui descend pour la remplacer par un sel de densité intermédiaire. Lorsque la solution supérieure est cette fois-ci la moins dense, c'est la double diffusion réactive qui peut être analysée. Comme le montre la Fig. 1(d), la convection apparaît ici à nouveau sous forme de doigts uniquement ascendants car la réaction chimique provoque dans ce cas aussi une brisure de symétrie des motifs convectifs. Ceci rappelle le même genre de motifs obtenus lorsqu'une solution moins dense d'acide est placée au-dessus d'une solution de base plus dense lorsque d'autres phénomènes de diffusion différentielle entrent en jeu [2, 13].

La brisure de symétrie est particulièrement interpellante dans le cas de l'instabilité de Rayleigh-Taylor car celle-ci cause généralement une convection vigoureuse encline à advecter rapidement les réactifs. Pour comprendre dans quelles conditions la réaction chimique parvient à jouer un rôle déterminant dans la dynamique de RT, nous avons répété ces expériences en variant progressivement la concentration de la solution supérieure et donc sa densité (Fig. 2). A mesure que la densité augmente, la convection devient de plus en plus vigoureuse vu que, après un temps identique de 10 s, les doigts convectifs sont de plus en plus longs, ce qui signifie qu'ils se développent de plus en plus vite. De plus, on voit que la brisure de symétrie due à la réaction chimique est de moins en moins marquée à mesure que la concentration augmente et disparaît même complètement à la concentration la plus élevée (Fig. 2(f)). On retrouve alors une dynamique semblable à celle qui se produit dans les systèmes non réactifs. Ceci montre que la réaction chimique impacte suffisamment les profils de densité pour avoir un effet visible sur le motif convectif tant que les écarts de densité entre les deux solutions de départ ne sont pas trop importantes.

Une particularité des systèmes réactifs est aussi la possibilité de voir apparaître diverses instabilités successives au fur et à mesure que la composition de la solution change dans la cellule au cours du temps. Ainsi, d'autres doigts dus à une instabilité secondaire de double diffusion entre le sel produit et l'acide sous lui ont pu être observés dans certaines conditions [3].

4 Résultats numériques

La brisure de symétrie des motifs convectifs induite par réaction et observée expérimentalement se retrouve dans les simulations non linéaires du système réaction-diffusion-convection (RDC) correspondant. Pour ce faire, nous intégrons numériquement les équations d'évolution des concentrations a, b et c des espèces A, B et C impliquées dans la réaction $A+B \rightarrow C$ où A est l'acide, B la base et C le sel produit. On ne tient pas compte de la concentration de l'eau vu qu'il s'agit du solvant. En grandeurs adimensionnelles, le modèle RDC décrivant l'évolution convective des concentrations s'écrit [2, 3] :

$$\partial_\tau a + (\mathbf{v} \cdot \nabla) a = \delta_a \nabla^2 a - ab, \quad (1)$$

$$\partial_\tau b + (\mathbf{v} \cdot \nabla) b = \nabla^2 b - ab, \quad (2)$$

$$\partial_\tau c + (\mathbf{v} \cdot \nabla) c = \delta_c \nabla^2 c + ab, \quad (3)$$

$$\nabla p = \nabla^2 \mathbf{v} - (R_a a + R_b b + R_c c) \mathbf{1}_z, \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (5)$$

où $\delta_a = D_A/D_B$ et $\delta_c = D_C/D_B$ sont le rapport des coefficients de diffusion de l'acide et du sel respectivement par rapport à celui de la base, \mathbf{v} est le champ de vitesse, p la pression et $\mathbf{1}_z$ le vecteur

unité pointant dans la direction du champ de gravité. Les nombres de Rayleigh solutaux R_i de l'espèce I déterminent la contribution relative de chaque espèce au profil de densité.

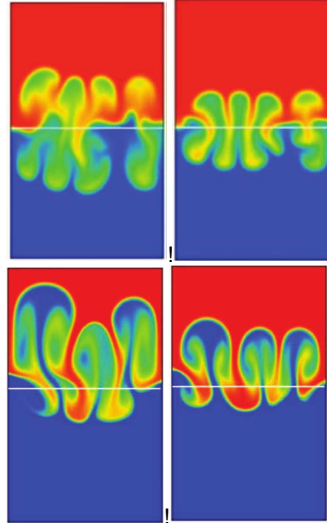


Figure 3. Simulations numériques comparant au même temps les instabilités (a) RT, (b) DD, (c) RT réactif, (d) DD réactif (de gauche à droite et de haut en bas).

Pour des valeurs des paramètres dictées par le choix des réactifs dans les expériences [2, 3, 13], nous obtenons les résultats montrés dans la Fig. 3. On y voit que les simulations des instabilités hydrodynamiques en système non réactif reproduisent la symétrie des structures en doigts, ceux-ci s'étendant autant vers le haut que vers le bas. En présence de réactions en revanche, les structures convectives grandissent de manière asymétrique vers le haut.

5 Conclusions

Une simple réaction chimique telle que celle ayant lieu entre un acide et une base peut profondément modifier les motifs convectifs résultant d'une instabilité hydrodynamique due à un gradient de densité dans le champ de gravité. En particulier, la réaction peut briser la symétrie des mouvements convectifs par rapport à la ligne de contact initial et favoriser la croissance des doigts dans une direction plutôt qu'une autre. Cette constatation démontre l'importance de la prise en compte explicite des phénomènes réactifs dans l'étude de la dynamique de systèmes chemo-hydrodynamiques. Ces résultats ouvrent de plus de nombreuses perspectives sur la possibilité d'obtenir de nouveaux comportements dynamiques et de nouvelles structures spatio-temporelles complexes dus au couplage entre réactions chimiques et hydrodynamique.

6 Remerciements

L.L. et L.R. bénéficient d'une bourse de thèse FRIA et ITN EU Marie Curie Multiflow respectivement. M.B. et A.D. remercient l'ESA Prodex pour son soutien financier. P.G. remercie le FRS-FNRS pour le support financier sous le contrat C-Net NR/FVH972. Enfin, A.D. remercie également le FRS-FNRS et l'ARC CONVINCÉ pour leur appui financier.

Références

1. A. DE WIT, K. ECKERT & S. KALLIADASIS, Introduction to the focus issue : Chemo-hydrodynamic patterns and instabilities, *Chaos*, **22**, 037101 (2012).
2. C. ALMARCHA, P. M. J. TREVELYAN, P. GROSFILS & A. DE WIT, Chemically driven hydrodynamic instabilities, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 044501 (2010).
3. L. LEMAIGRE, M. A. BUDRONI, L. A. RIOLFO, P. GROSFILS & A. DE WIT, Asymmetric Rayleigh-Taylor and double-diffusive fingers in reactive systems, *Phys. Fluids*, **25**, 014103 (2013).
4. P. M. J. TREVELYAN, C. ALMARCHA & A. DE WIT, Buoyancy-driven instabilities of miscible two-layer stratifications in porous media and Hele-Shaw cells, *J. Fluid Mech.*, **670**, 38 (2011).
5. J. FERNANDEZ, P. KUROWSKI, P. PETITJEANS & E. MEIBURG, Density-driven unstable flows of miscible fluids in a Hele-Shaw cell, *J. Fluid. Mech.*, **451**, 239 (2002).
6. J. S. TURNER, *Buoyancy effects in fluids*, Cambridge University Press, Cambridge (1979).
7. H. E. HUPPERT & J.S. TURNER, Double-diffusive convection, *J. Fluid Mech.*, **106**, 299 (1981).
8. Y. SHI & K. ECKERT, A novel Hele-Shaw cell design for the analysis of hydrodynamic instabilities in liquid-liquid systems, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 3560 (2008).
9. A. ZALTS, C. EL HASI, D. RUBIO, A. UREÑA, & A. D'ONOFRIO, Pattern formation driven by an acid-base neutralization reaction in aqueous media in a gravitational field, *Phys. Rev. E*, **77**, 015304(R) (2008).
10. C. ALMARCHA, P. M. J. TREVELYAN, L. A. RIOLFO, A. ZALTS, C. EL HASI, A. D'ONOFRIO & A. DE WIT, Active role of a color indicator in buoyancy-driven instabilities of chemical fronts, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 752 (2010).
11. S. KUSTER, L. A. RIOLFO, A. ZALTS, C. EL HASI, C. ALMARCHA, P.M.J. TREVELYAN, A. DE WIT & A. D'ONOFRIO, Differential diffusion effects on buoyancy-driven instabilities of acid-base fronts : the case of a color indicator, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17295 (2011).
12. G. S. SETTLES, *Schlieren and Shadowgraph Techniques*, Springer, Berlin (2001).
13. C. ALMARCHA, Y. R'HONI, Y. DE DECKER, P. M. J. TREVELYAN, K. ECKERT & A. DE WIT, Convective mixing induced by acid-base reactions, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 9739 (2011).